

樹脂を用い、得られる発泡体が耐熱性を有し、且つ熱加工性が優れ、成形性を有するべく調整された。ポリオレフィン樹脂の中でもポリプロピレン樹脂は耐熱性が高いこととを鑑み、ポリエチレン樹脂に少量のポリプロピレン樹脂を添加して得た成形体より発泡体の製造を試みた。ところがこの樹脂は発泡過程で熱分解が著しく、均一に発泡せず、しかも低密度の発泡体を得ようとして樹脂量を下げると共に、ポリプロピレン樹脂の未発泡部分が著る所に発生し、所望の性質を有する発泡体を得ることはできなかった。

本発明者は、前述の如き発泡に際し、更に種々検討を重ねた結果、低密度ポリエチレン系重合体を主成分とし、これに熱可塑性熱硬化性重合体を混合して熱可塑性とし、これに発泡剤を加えて発泡体より発泡し、発泡後で成形体を得ることであり、耐熱性、耐摩耗性の極めて優れた、しかも熱加工性の優れた発泡体を得ることができるとを究出し、本発明を完成した。

も含まれる。また、ポリメチレン系樹脂も同様にメチレンの単量重合体のみならず、メチレン-ブタジエン共重合体、メチレン-スチレン共重合体、メチレン-スチレン-ブタジエン共重合体等メチレンを主成分とする共重合体をも含むものである。これらの樹脂は、實質的に記載されているものが、本発明に於いて好適である。

本発明に於ける低密度ポリエチレン系重合体と熱可塑性熱硬化性重合体との比率は、低密度ポリエチレン系重合体が90〜99重量部、熱可塑性熱硬化性重合体が1〜10重量部、及びポリメチレン系重合体が1〜10重量部であることが必要である。

この理由は次の通りである。即ち、前記規定量より熱可塑性熱硬化性重合体の添加量が少なくなると、本発明の目的である耐熱性の向上という作用効果を充分に得ることができず、又更に熱可塑性熱硬化性重合体の添加量が前記規定量より多くなると、ポリオレフィン系樹脂発泡体の弊害である、乗数効果が著しく、低密度が少なくなること等の弊害を生

ずる。本発明は低密度ポリエチレン系重合体90〜99重量部、熱可塑性熱硬化性重合体1〜10重量部を主成分とし、ポリメチレン系重合体1〜10重量部よりなる熱可塑性熱硬化性重合体とを単量重合体と混合し、この混合物を大気中に吐出し樹脂が冷却硬化して発泡体を得ることをして低密度ポリエチレン系重合体、熱可塑性熱硬化性重合体および必要に応じてポリメチレン系重合体が均一に混合されたポリオレフィン系樹脂発泡体を得る方法を開発とするものである。

本発明に於いて使用される熱可塑性熱硬化性重合体は低密度ポリエチレン系重合体が90重量部またはそれ以上を占め、これにポリプロピレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂等の熱可塑性熱硬化性重合体が10〜90重量部を占められる。これに必要に応じてポリメチレン系樹脂が添加される。

これらの樹脂は単量重合体のみならず、メチレン-ブタジエン共重合体、メチレン-スチレン共重合体、メチレン-スチレン-ブタジエン共重合体等メチレンを主成分とする共重合体

質が失われるからである。

更に本発明に於いて、ポリオレフィン系樹脂以外に、少量のポリメチレン系樹脂を添加しても良い。ポリメチレン系樹脂を添加する理由は、熱可塑性熱硬化性及び発泡性等の高い樹脂発泡体を得る作用効果を充分に得るからである。しかしポリメチレン系樹脂を添加することにより、樹脂の耐熱性及び熱可塑性熱硬化性の発現等が増加するので、同時に適して適宜使用するのがよい。

次に本発明に於いて使用される熱可塑性熱硬化性重合体は、炭素に於いて炭素である炭化水素及びハロゲン化炭化水素で、 100×10^{-10} の程度の分子を有するものが好適である。例えばプロパン、イソブタン、ノルブタン、シクロブタン、等の炭化水素、ブタン、イソブタン、ブタジエンの如き不飽和炭化水素及び炭化メチレンの如きハロゲン化炭化水素を挙げることができ、これらの熱可塑性熱硬化性重合体は、あるいは混合して使用される。また前記樹脂系を主成分として、更に樹脂系

カーボンタン、インペンタン、^{エーヘブタン、メタ}ブタン、エタノール、アセトン、トルエン等を相溶性のある範囲内で混合使用することも可能である。

本発明における吐出方法について詳述すると次の通りである。まず本発明に使用する吐出機は、通常の発泡体製造用のものならば、適宜使用可能である。発泡体を吐出成形法によつて製造するためには、発泡剤を注入することが必要であるが、吐出機中で原料樹脂を加熱膨張し、これに発泡剤を注入する方法が一般的である。この場合、通常の発泡吐出成形法と同様に、パーライト、炭酸水素ナトリウム、クエン酸、タルクの即基発泡剤類、顔料、染料、難燃剤等を適宜投入してもよいことは勿論である。

本発明は原料樹脂と発泡剤とを加圧容器中で均一に混合せしめ、この混合樹脂ゲルをノズルより低圧導管（一般には低圧導管である）中に吐出し、膨張させて発泡体を形成させる際、低圧導管の吐出管端を液体、気体または固体からなる冷

却媒体により、強制的に吐出し直後の発泡体を冷却することにより、発泡体の収縮を防ぎ、ひいては最終製品の発泡倍率を高めようとするものである。冷却の時期は発泡体が生成されつつある過程、或いは生成直後のいずれでも良いが、好ましくは発泡が生成しつつある時がよい。具体的には、海綿ゲルを低圧導管（高圧導管）に吐出した後、５秒以内に冷却するのが好ましい。冷却時期が遅れるとシート中の収縮が多く、発泡倍率が低下する。冷却媒体としては固体、液体、気体を單獨で使用してもよく、またそれらを併用してもよい。例えばサーキュラーダイで吐出する場合、シートの内側は固体のプラグで冷却し、外側は気流、水等で冷却してもよい。プラグで冷却する場合ではプラグを冷却する液体の温度を変化させることによつて変えられる。冷却媒体または気体等の冷却媒体は、適宜使用されている冷却機を使用することによつて容易に得ることが出来る。

発泡体を冷却することで収縮が少なく、発泡倍

率が高まる理由としては次のように考えられる。熱可塑性熱状結晶性重合体は低密度ポリエチレン系重合体と比較して融解温度及び吐出温度が $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲高い。従つて原料を混合して吐出するには、熱可塑性熱状結晶性重合体の温度条件で吐出せねばならない。しかしながら、熱可塑性熱状結晶性重合体の吐出温度条件にすると、熱可塑性熱状結晶性重合体の未溶状態が衰わてくる。熱可塑性熱状結晶性重合体は非常に結晶化し易い樹脂で、一度過冷却部分が生ずると、その場所を核として次々に結晶化を始め、樹脂が急激に固つて流れなくなり、圧力が急上昇して急激な故障（負荷、圧力アップ）になる。従つて原料を混合して吐出するには、吐出温度を熱状結晶性重合体の吐出温度よりもかなり高く設定するのが好ましい。即ち大気中に吐出される樹脂はかなり高温になるので、熱収縮が大きく、発泡倍率も低くなる。その為、本発明においては混合樹脂ゲルがノズルより大気中に吐出し直後にも冷却することによ

り樹脂温度を下げ、発泡倍率を上げさせようとするものである。このような処置を講ずることにより、吐出温度の大幅に異なる樹脂を均一に混合して吐出することが出来るのである。熱可塑性熱状結晶性重合体を使用することにより、耐熱性の向上の他に、収縮が少なくなり、その為熱成型工程を簡便にすることが出来る。収縮が少なくなる理由としては熱可塑性熱状結晶性重合体は結晶化し易い樹脂であるために、混合樹脂ゲルの大気中への放出と共に生じる発泡剤の気化により、混合樹脂ゲルの温度が下り易くなつて、発泡剤の溶解力が低くなり、収縮が少なくなるからと思われる。

低密度ポリエチレン系では発泡温度が低い為、引取速度を余りコントロール出来ず、所望の厚みの発泡体を得る為には、各々の厚みに応じてドリフトを覚えなければならなかつた。しかしながら、熱可塑性熱状結晶性重合体を添加する事により発泡温度がかなり高くなり、引取速度のコントロールが出来易い為引取速度のみの調整だけ

で、同一金型で複数の異なる発泡体を得ることができる。このことは本発明の発泡体製造法では考えられなかつた事である。

本発明の方法によって得られるポリオレフィン系発泡体発泡体は耐熱性および耐寒性が良好であるため、発泡の下敷、車座、発泡製鞋等のコーナーの包絡等に使用して優れた効果を示す。本発明の作用及び効果をより明白にするため、次に実施例を示す。尚、実施例中、部又は份とあるのはすべて重量部、又は重量份である。

実施例 1

低密度ポリエチレン重合体 (M I = 0.3) とポリプロピレン重合体 (M I = 0.4) とを基樹脂とし、これにポリブタン 0.1 部及びタルク 0.3 部を加えて、タンブラーで充分混合し、押出機に供給した。この押出機は内径 5.0 mm の押出管が 1 台よりなるものであり、この押出機の途中より発泡剤として酸素 4.0 の酸化水素を原料樹脂 100 部に対し 1.0 部の割合で注入した。この押出機は

特開第 52-35139 (4)

は 135 °C から 230 °C とした。押出機の先端には直径 5 mm、巾 0.3 mm の狭長スリットを有する口金を附設し、この口金のスリットより連続的に押出されて発泡体を形成せしめた。尚この時の金型温度は 141 ~ 143 °C とした。この発泡体が大気へ放出された直後、約 1 秒以内スリットの外面より 30 °C の空気を吹付けて冷却後、プッパ取出を調整させて、延伸すると共に冷却して狭長発泡シートを採取した。

得られた多孔性シートは収縮の少ない、気泡が丸く詰つた、表面を片側を持つ薄く透明なシートであつた。本発明の効果を比較するため、ポリプロピレン重合体を使用しなかつた結果を例 2 として併記した。表中 P E は低密度ポリエチレン重合体、P P はポリプロピレン重合体を意味する。本試験は J I S K - 6767 の方法に従つた。

このシートを 80 °C 及び 100 °C のギヤーオープン中に 2 時間放置した時の寸法変化を調べてみると次の様になつた。シートの流れ方向を縦、流れと直角方向を横とした時の収縮率を示す。この試験は J I S K - 6767 の方法に従つた。

表 2

| 放置温度 (°C) | 方 向 | 例 1 | 例 2 | 例 3 |
|-----------|-----|-------|-------|-------|
| 80 | 縦 | 5.3 % | 5.2 % | 3.4 % |
| | 横 | 2.7 | 0.5 | 2.6 |
| 100 | 縦 | 34.7 | 3.2 | 2.0 |
| | 横 | 25.6 | 1.0 | 4.2 |

比較例 1

実施例 1 を同一条件で、金型温度を 135 ~ 136 °C (ポリプロピレン重合体の融点温度) で押出したが、得られた多孔性シートは発泡部分がある所に発泡し、所望の性質を有するシート

表 1

| No | P E / P P | 空気温度 | 発 泡 率 | | 圧縮永久変形 (2 倍) |
|----|-----------|-------|---------|----------|--------------|
| | | | 1 日 経過後 | 10 時間経過後 | |
| 1 | 100 / 0 | 30 °C | 10.0 | 30.0 | 1.0 % |
| 2 | 80 / 20 | 30 °C | 30.8 | 36.6 | 2.3 |
| 3 | 70 / 30 | 30 °C | 25.0 | 36.0 | 1.6 |

トではなかった。この発泡部分を取出して分析してみると、殆んどがポリプロピレン樹脂であった。

実施例 2

実施例1の空気の温度を変えた以外は実施例1と同一組成、同一方法で押出した結果、得られたシートは図3乃至図4に示す通りであった。本発明の効果を示すため、図3図4をしなかつた結果を第2表に表1として併記した。

第 2 表

| No. | 空気温度(°C) | 1. 1.5 重量比発泡 | | 55°C 1.6 重量比発泡 | |
|-----|----------|--------------|-------|----------------|-------|
| | | 圧(MPa) | 倍率(倍) | 圧(MPa) | 倍率(倍) |
| 1 | — | 5.3.1 | 3.2.5 | 5.3.0 | 2.5.5 |
| 2 | 10 | 6.2.3 | 3.4.4 | 6.3.0 | 3.9.8 |
| 3 | 20 | 6.2.0 | 3.3.0 | 6.2.6 | 3.0.5 |
| 4 | 30 | 6.0.7 | 3.0.8 | 6.1.2 | 3.6.6 |

実施例 3

低密度ポリメチレン炭素率($M1=0.3$)とポリプロピレン炭素率($M1=0.4$)の8:2の比率による混合物、およびポリメチレン炭素率(炭素率1.000)とを基材樹脂とし、これにポリブタン0.1部及びマルグ0.3部を加えて、タンブラーで充分混合し押出し機に供給した。この押出機は内径40mmの押出機2台を直列に連結したものであるため、第1番目の押出機の先端より発泡層として炭素率4.0の溶化水素を基材樹脂100部に對し1.2部の割合で注入した。第2番目の押出機のアノードに付設された口金に設けられた直径35mm、スリット幅0.5mmの環状スリットより大気中に押出して発泡層を形成せしめた。前記の時の金銀温度は140〜145°Cとした。

この発泡層が大気中に放出された直後、約1秒以内にシートの内外面より30°Cの空気を吹付けて冷却した後、インフレーション方式により筒状発泡シートを造った。

得られた多孔性シートの品質は第4表乃至第5表に示す。

本発明の効果を比較するため同一組成、同一方法で押出し、ポリメチレン樹脂を使用しなかつた結果を第4表に表1として併記した。

| No. | 発病温度 | 水質検査 結果 | 汚泥貯留量 | 1日室温 測定の総平均値 | 外 観 感 知 |
|-----|--------|------------|-------|-----------------|-----------|
| 1 | 35.0°C | 0 | 12.8% | 29.3 | 平滑美麗、萎軟 |
| 2 | 30.0°C | 5 | 12.1 | 32.1 | 平滑美麗、萎軟 |
| 3 | 30.0°C | 15 | 12.8 | 32.5 | やや発生、やや腐性 |
| 4 | 30.0°C | 20 | 12.0 | 40.0 | やや発生、やや腐性 |
| 5 | 30.0°C | 30 | 12.3 | 41.9 | やや発生、腐性强い |

| No. | 時刻時間(秒) | 1 日 測定 回数 | |
|-----|---------|-----------|---------|
| | | 測定結果 | 中 |
| 1 | 1 秒以内 | 4 0.1 倍 | 6 3.3 級 |
| 2 | 2 | 3 8.1 | 6 3.5 |
| 3 | 3 | 3 7.6 | 6 3.7 |
| 4 | 5 | 3 0.8 | 6 3.8 |

姓名: 学号: 班级: 得分: 卷别: 日期: 第 页

[illegible]

1 2 3 4

[illegible]

24 25 26 27